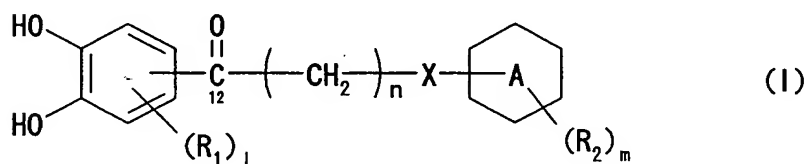


Publication number : JP, 2-204091 A

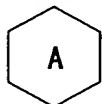
Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording material having excellent coloring sensitivity, adaptability for high speed recording and high skin whiteness by employing at least one type of specific phenol compound as a developer.

CONSTITUTION: In a recording material, leuco dye, developer and auxiliary component are bound and supported on a support. The developer includes, for example, phenol compound represented by a formula (I), and, as required, various types of electron acceptive compound such as phenol compound, thiophenol compound, thiourea derivative, organic acid and metal salt, etc. Thus, a recording material adapted for high speed recording with excellent coloring sensitivity is obtained.



(Wherein  $R_1$  and  $R_2$  represent alkyl group, alkoxy group, acyl group, oxycarbonyl group or halogen atom, X represents S, CO,  $CO_2$ ,  $SO_2$  or direct bond and



represents aromatic rings and l shows an integer of 0~3, m shows an integer of 0~5 and n shows an integer of 0~10.)

**This Page Blank (uspto)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-204091

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 平成2年(1990)8月14日

B 41 M 5/30

6956-2H B 41 M 5/18 1 0 8

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑰ 発明の名称 記録材料

⑱ 特 願 平1-24956

⑲ 出 願 平1(1989)2月3日

⑳ 発 明 者 古 屋 浩 美 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ㉑ 発 明 者 早 川 邦 雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ㉒ 発 明 者 島 田 久 寛 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ㉓ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 ㉔ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明 外1名

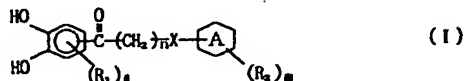
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

記録材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) 無色若しくは淡色のロイコ染料と該ロイコ染料を接触時発色せしめる顕色剤との間の発色反応を利用した記録材料において、該顕色剤として下記一般式(I)で表わされるフェノール性化合物の少くとも一種を用いたことを特徴とする記録材料。

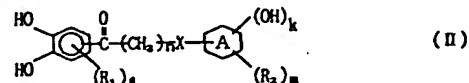


(式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ はアルキル基、アルコキシ基、アシル基、オキシカルボニル基又はハロゲン原子を、

$\text{X}$ は $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は直接結合手を、並びに $\text{A}$ は芳香環を夫々表わし、また $k$ は0-3、 $m$ は0-5及び $n$ は0-10の整数を夫々示す。)

(2) 請求項(1)において、前記顕色剤として下記一般式(II)で表わされるフェノール性化合物の少くとも一種を用いたことを特徴とする記録材料。

くとも一種を用いたことを特徴とする記録材料。



(式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ はアルキル基、アルコキシ基、アシル基、オキシカルボニル基又はハロゲン原子を、 $\text{X}$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は直接結合手を、並びに $\text{A}$ は芳香環を夫々表わし、また $k$ は1-2、 $l$ は0-3、 $m$ は0-5及び $n$ は0-10の整数を夫々示す。)

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は記録材料に関し、特に発色性の優れた記録材料に関する。

〔従来の技術〕

無色若しくは淡色のロイコ染料と顕色剤との間の、熱、圧力等による発色反応を利用した記録材料は種々提案されている。

その一つの感熱記録材料は、現像、定着等の煩

**This Page Blank (uspto)**

様な処理を施す必要がなく、比較的簡単な装置で短時間に記録ができること、騒音の発生が少ないこと、更にコストが安いことなどの利点により、電子計算機、ファクシミリ、券売機、ラベル、レコーダー等の種々の記録材料として有用である。

感熱記録材料に用いられる発色性染料としては、例えばラクトン、ラクタム又はスピロピラン環を有する無色又は淡色のロイコ染料が、また顔色剤としては従来から有機酸、フェノール性物質等が用いられている。このロイコ染料と顔色剤を用いた記録材料は、画像濃度が高く且つ地肌の白色度が高いことから広く利用されている。

一方、近年感熱記録方式の需要が増大するにつれて、記録の高速化に対する要求が高まってきた。このため記録装置自体の高速化は勿論、これに対応し得る記録材料の開発が強く望まれている。

また、特に記録画像の信頼性が重視される分野では、油脂類、プラスチック等に含まれる可塑剤等に対して安定性の高い画像を与えることが要求されている。

感熱発色層、熱若しくは光によって硬化する樹脂を含有させた感熱発色層又は表面に樹脂保護層を形成させたもの等が提案されているが、これらの方法は処理が煩雑化してコスト高となる上、熱応答性を低下させてしまうという問題がある。一方、顔色剤を改良して画像の安定性を高める提案として、特開昭58-20493号、同58-82788号、同59-96991号、同60-13852号公報等のビスフェノールSの誘導体を用いる方法、特開昭58-160191号公報等のトリスフェノール類を用いる方法、また特開昭57-6795号、同61-47292号公報等のカルボン酸金属塩を用いる方法等があるが、何れも地肌着色、地肌変色、可塑剤や溶剤等による地肌発色あるいは油や可塑剤等に対する画像安定性等の点で充分なものであるとは言い難い。

本発明は、発色感度に優れ、高速記録用として適する、しかも地肌白色度の高い記録材料を提供することを第1の目的とし、併せて発色画像の安定性に優れ且つ地肌部安定性にも優れた記録材料を提供することを第2の目的とする。

〔発明が解決しようとする課題〕

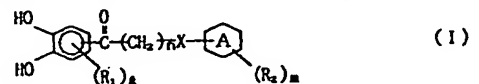
記録の高速化に対応するために、高感度顔色剤として、例えば特開昭56-144193号公報等にp-ヒドロキシ安息香酸エステルが、特開昭59-22793号公報等にヒドロキシナフトエ酸エステルが提案されている。更に、特開昭59-165680号公報にチオエステル系化合物を顔色剤として用いることが提案されているが、該化合物を用いた記録材料は画像部の油脂等に対する堅牢度は高いものの高感度とは言い難い。また、各種熱可塑性物質を添加することによる高感度化についても種々の提案があり、例えば特開昭58-87094号公報等にナフトール誘導体が、特開昭60-82382号公報等にベンジルビフェニル等が提案されている。

しかしながら、これらの顔色剤あるいは熱可塑性物質を使用した記録材料は、発色感度、地肌白色度、保存性(画像退色、白粉発生等)等の点で、未だ充分なものであるとは言い難い。

また、従来記録画像の安定性を高めるために、例えば耐水及び耐薬品性の樹脂を大量含有させた

〔課題を解決するための手段〕

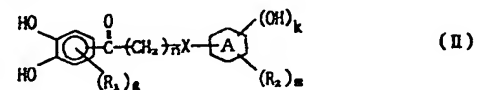
本発明によれば、無色若しくは淡色のロイコ染料と該ロイコ染料を接触時発色せしめる顔色剤との間の発色反応を利用した記録材料において、該顔色剤として下記一般式(I)及び(II)で表わされるフェノール性化合物の少くとも一種を用いたことを特徴とする記録材料が提供される。



(式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ はアルキル基、アルコキシ基、アシル基、オキシカルボニル基又はハロゲン原子を、

$\text{X}$ は $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は直接結合手を、並びに $\text{A}$ は芳香環を夫々表わし、また $2$ は

0-3、 $m$ は0-5及び $n$ は0-10の整数を夫々示す。)



(式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ はアルキル基、アルコキシ基、

**This Page Blank (uspto)**

アシル基、オキシカルボニル基又はハロゲン原子を、Xは-O-、-S-、 $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$ 、 $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-O-}$ 、 $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-}$ 又は直接結合手を、並びに[A]は芳香環を夫々表わし、またkは1-2、lは0-3、mは0-5及びnは0-10の整数を夫々示す。)

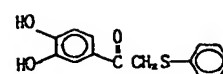
本発明の記録材料は、顕色剤として前記一般式(Ⅰ)で表わされる化合物を用いることにより、発色感度に優れ、高速記録用として適したものになり、また前記一般式(Ⅱ)で表わされる化合物を用いることにより、画像安定性に優れたものとなる。

以下に本発明で使用する前記一般式(Ⅰ)及び(Ⅱ)で表わされるフェノール性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

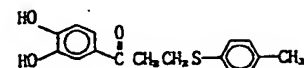
化合物No.

構 造

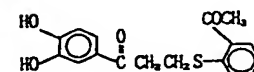
(1)



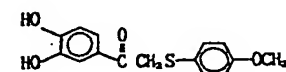
(2)



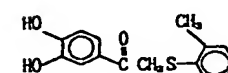
(3)



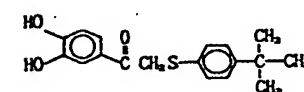
(4)



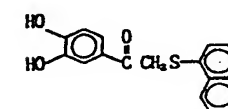
(5)



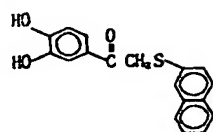
(6)



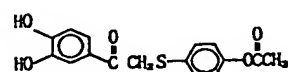
(7)



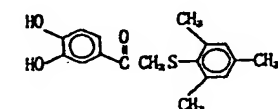
(8)



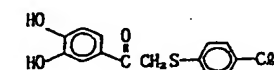
(9)



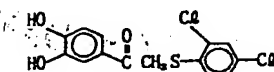
(10)



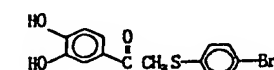
(11)



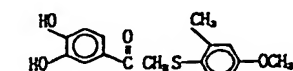
(12)



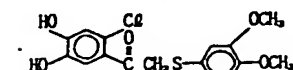
(13)



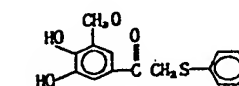
(14)



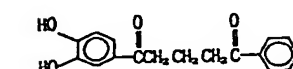
(15)



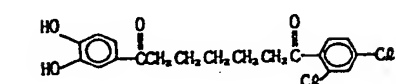
(16)



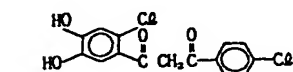
(17)



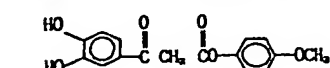
(18)



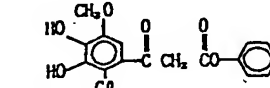
(19)



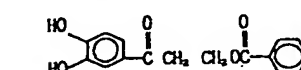
(20)



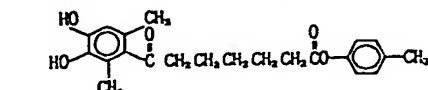
(21)



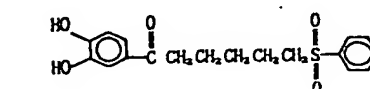
(22)



(23)

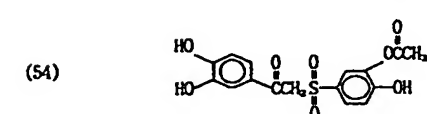
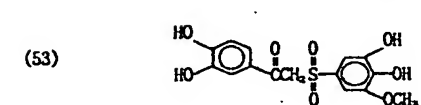
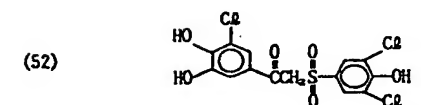
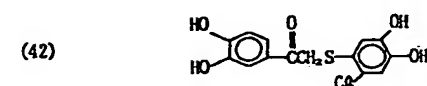
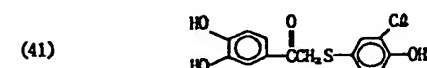
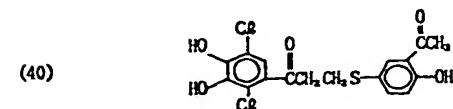
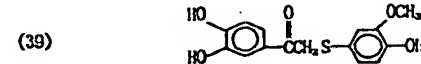
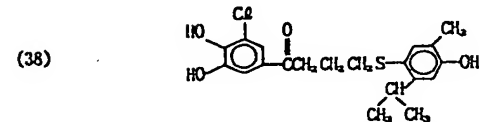
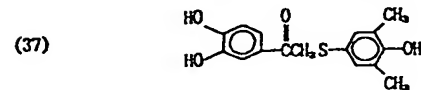
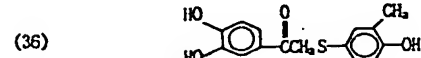
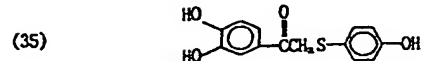
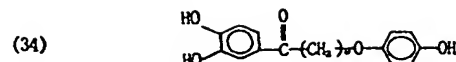
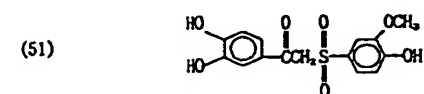
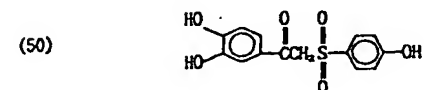
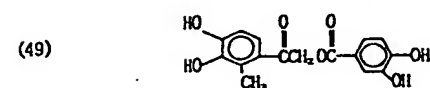
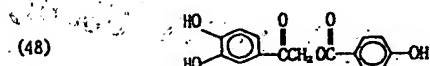
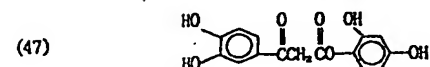
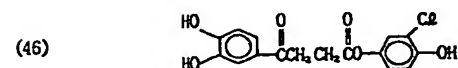
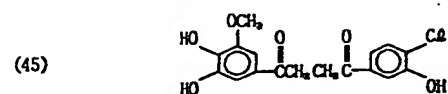
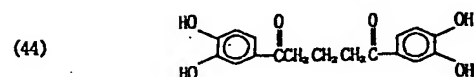
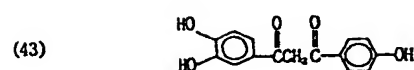
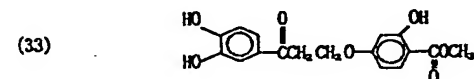
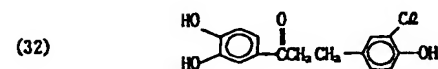
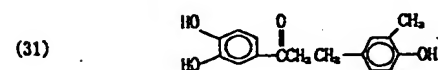
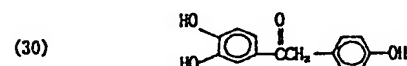
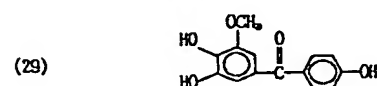
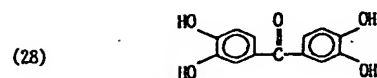
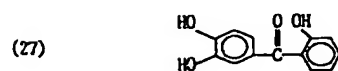
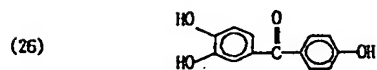
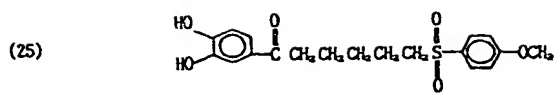


(24)



**This Page Blank (uspto)**





本発明において用いられるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の記録材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフラリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

3,3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタ

**This Page Blank (uspto)**

リド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、

3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフフルオラン、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフフルオラン、

3-(N-メチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N-エチル-N-イソamilアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-クロルフフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-メチルフフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2',4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、

ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノーピリロスピラン、

6'-ブromo-3'-メトキシ-ベンゾインドリノーピリロスピラン、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフフェニル)フタリド、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフフルオラン、

3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

2-{N-(3'-トリフルオルメチルフフェニル)アミノ}-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-{3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム}、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフフェニル)フタリド、

3-モルホリノ-7-(N-プロビル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフフェニル)メチルアミノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフフェニルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、

**This Page Blank (uspt)**

2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニノ)フルオラン、

3-(N-メチル-N-イソプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニノフルオラン、

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニノフルオラン、

3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、

3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7- $\alpha$ -ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニノフルオラン、

3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニノフルオラン、

3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4',5'-ベンゾフルオラン、

3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,1-ビス(p

-メトキシフェニル)エチニル)-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、

3-ビス(1,1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル)-5,6-ジクロロ-4,7-ジプロモフタリド、

ビス(p-ジメチルアミノスチリル)-1-ナフタレンスルホニルメタン等。

また本発明においては、顔色剤として前記一般式で表わされるフェノール性化合物を用いるが、更に必要に応じ、電子受容性の種々の化合物、例えばフェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸及びその金属塩等を併用することができ、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。

4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、

4,4'-イソプロピリデンビス(o-メチルフェノール)、

4,4'-セカンダリーブチリデンビスフェノール、

4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリ

-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル)フタリド、

3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,1-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、

3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1-フェニルエチレン-2-イル)フタリド、

3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1-p-クロロフェニルエチレン-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、

3-(4'-ジメチルアミノ-2'-メトキシ)-3-(1"-p-ジメチルアミノフェニル-1"-p-クロロフェニル-1",3"-ブタジエン-4"-イル)ベンゾフタリド、

3-(4'-ジメチルアミノ-2'-ベンジルオキシ)-3-(1"-p-ジメチルアミノフェニル-1"-フェニル-1",3"-ブタジエン-4"-イル)ベンゾフタリド、

3-ジメチルアミノ-6-ジメチルアミノ-フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド、

3,3-ビス(2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p

-ブチルフェノール)、

4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、

4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、

2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、

4,4'-ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル)ブタン、

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、

4,4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、

4,4'-ジフェノールスルホン、

4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、

4-ベンジロキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスル

Page Blank (uspto)

ホン、

4,4'-ジフェノールスルホキシド、  
p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、  
p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、  
プロトカテキユ酸ベンジル、  
没食子酸ステアリル、

没食子酸ラウリル、

没食子酸オクチル、

1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロ  
パン、

1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2-  
ヒドロキシプロパン、

N,N'-ジフェニルチオ尿素、

N,N'-ジ(m-クロロフェニル)チオ尿素、

サリチルアニリド、

5-クロロ-サリチルアニリド、

ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエ  
ステル、

ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエ  
ステル、

メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロ  
ース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロ  
ース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、  
ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、  
アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、  
アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル  
酸三元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重  
合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸  
共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アル  
ギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高  
分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリ  
アクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、  
塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/酢酸  
ビニル共重合体等のエマルジョンやスチレン/ブ  
タジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリ  
ル系共重合体等のラテックス等。

また、本発明により感熱記録材料を得る場合は、  
必要に応じて、熱感度向上剤として種々の熱可融  
性物質を使用することができ、その具体例として  
は次の化合物が挙げられる。

1,3-ビス(4-ヒドロキシミル)ベンゼン、

1,4-ビス(4-ヒドロキシミル)ベンゼン、

2,4'-ジフェノールスルホン、

2,2'-ジアリル-4,4'-ジフェノールスルホン、

3,4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルス

ルホン、

1-アセチルオキシ-2-ナフトエ酸亜鉛、

2-アセチルオキシ-1-ナフトエ酸亜鉛、

2-アセチルオキシ-3-ナフトエ酸亜鉛、

$\alpha, \alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- $\alpha$ -メチ

ルトルエン、

チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、

テトラプロモビスフェノールA、

テトラプロモビスフェノールS等。

本発明の記録材料を製造するには、ロイコ染料、  
顔色剤及び補助成分を支持体上に結合支持させれ  
ばよい。この場合の結合剤としては、慣用の種々  
の結合剤を適宜用いることができ、その具体例と  
しては、例えば、以下のものが挙げられる。

ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、

ステアリン酸、ペヘン酸等の脂肪酸類、ステア  
リン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸ア  
ミド類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミ  
ニウム、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸  
亜鉛、ペヘン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩類、p-ベン  
ジルビフェニル、ターフェニル、トリフェニルメ  
タン、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、 $\beta$ -  
ベンジルオキシナフタレン、 $\beta$ -ナフトエ酸フェ  
ニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェ  
ニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチ  
ルエステル、ジフェニルカーボネート、テレフタ  
ル酸ジベンジルエステル、テレフタル酸ジメチル  
エステル、1,4-ジメトキシナフタレン、1,4-ジエ  
トキシナフタレン、1,4-ジベンジルオキシナフタ  
レン、1,2-ビス(フェノキシ)エタン、1,2-ビス(3  
-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メチル  
フェノキシ)エタン、1,4-ビス(フェノキシ)ブタ  
ン、1,4-ビス(フェノキシ)-2-ブテン、1,2-ビス  
(4-メトキシフェニルチオ)エタン、ジベンゾイル  
メタン、1,4-ビス(フェニルチオ)ブタン、1,4-ビ

**this Page Blank (uspto)**



ス(フェニルチオ)-2-ブテン、1,2-ビス(4-メトキシフェニルチオ)エタン、1,3-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、p-(2-ビニルオキシエトキシ)ビフェニル、p-アリールオキシビフェニル、p-プロパギルオキシビフェニル、ジベンゾイルオキシメタン、1,3-ジベンゾイルオキシプロパン、ジベンジルジスルフィド、1,1-ジフェニルエタノール、1,1-ジフェニルプロパノール、p-(ベンジルオキシ)ベンジルアルコール、1,3-ジフェノキシ-2-プロパノール、N-オクタデシルカルバモイル-p-メトキシカルボニルベンゼン、N-オクタデシルカルバモイルベンゼン等。

なお、本発明により感熱記録材料を得る場合には、ロイコ染料、顕色剤と共に、必要に応じ、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、界面活性剤等を併用することができる。この場合、填料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、ク

レー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。また、層構成に関しては、単層でも多層でもよく、必要に応じてオーバー層、アンダー層、バック層を設けることができる。

なお、本発明における顕色剤は感圧記録材料としても使用することができ、該顕色剤を用いた感圧記録材料は、従来公知の方法により、容易に作成することができる。

#### 【発明の効果】

顕色剤として前記一般式(I)で表わされるフェノール性化合物を用いた請求項(1)の記録材料は、発色濃度・感度に優れ、且つ地肌発色度の高い、極めて優れたものである。また、前記一般式(II)で表わされるフェノール性化合物を用いた請求項(2)の記録材料は、画像安定性に優れたものである。

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、以下に示す部及び％は何れも重量基準である。

#### 実施例1～3及び比較例1

下記の混合物をそれぞれ磁性ボールミル中で2日間粉碎して(A液)、(B液)及び(C液)を調製した。

##### 【A液】

|  |     |
|--|-----|
| 3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 20部 |
| ポリビニルアルコールの10%水溶液                        | 20部 |
| 水  | 60部 |

##### 【B液】

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 表-1中のフェノール性化合物    | 20部 |
| ポリビニルアルコールの10%水溶液 | 20部 |
| 水                 | 60部 |

##### 【C液】

|                |     |
|----------------|-----|
| 炭酸カルシウム        | 20部 |
| メチルセルロースの5%水溶液 | 20部 |
| 水              | 60部 |

次に(A液)10部、(B液)30部、(C液)30部及びイ

ソプチレン/無水マレイン酸共重合体の20%アルカリ水溶液10部を混合して感熱発色層形成液とし、これを坪量50g/m<sup>2</sup>の上質紙上に乾燥後の染料付着量が0.5g/m<sup>2</sup>となるように塩布乾燥して感熱発色層を設けた後、更にその表面平滑度が500-600秒になるよう層表面をカレンダー掛けして感熱記録材料を作成した。

以上のようにして得た感熱記録材料について、松下電子部品開発の感熱印字装置にて、電圧13.3Vで印字し、マクベス濃度計RD-914にて濃度測定した。その結果を表-1に示す。

表 - 1

|      | フェノール性化合物           | 地肌濃度 | 画像濃度  |       |       |
|------|---------------------|------|-------|-------|-------|
|      |                     |      | 0.2ms | 0.3ms | 0.4ms |
| 実施例1 | 具体例No. 1の化合物        | 0.09 | 0.16  | 0.58  | 1.19  |
| " 2  | " No. 2 "           | 0.08 | 0.13  | 0.49  | 1.08  |
| " 3  | " No. 5 "           | 0.09 | 0.14  | 0.52  | 1.17  |
| 比較例1 | 4,4'-イソプロピリデンジフェノール | 0.10 | 0.11  | 0.20  | 0.51  |

#### 実施例4～6及び比較例2～3

実施例1における(B液)中のフェノール性化合物

**This Page Blank (uspto)**

表-2

の代りに、表-2に記載するフェノール性化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作成した。

次に、得られた感熱記録材料について、東洋精機製作所製、熱傾斜試験機を用いて温度150℃、圧力2kg/cm<sup>2</sup>、1秒の条件で印字し、その画像濃度をマクベス濃度計RD-914(フィルター:V-106)で測定し、印字後のサンプルについて、夫々以下の様にして耐可塑剤性及び耐油性を試験した。これらの結果を表-2に示す。

①耐可塑剤性…東京化成工業社製試薬アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)を印画面に塗布して、室温にて1時間放置した後の画像部の濃度を測定した。

②耐油性…綿実油を印字面に塗布して、40℃、乾燥条件下で24時足保存した後の画像部の濃度を測定した。

なお、上記の各保存性試験後の濃度測定も、マクベス濃度計RD-914(フィルター:V-106)にて行なった。

| 実験番号 | フェノール性化合物                | 地肌濃度 | 画像濃度 |       |      |
|------|--------------------------|------|------|-------|------|
|      |                          |      | 保存前  | 耐可塑剤性 | 耐油性  |
| 実施例4 | 具体例No.35の化合物             | 0.09 | 1.24 | 1.07  | 1.22 |
| # 5  | # No.36 #                | 0.09 | 1.23 | 0.92  | 1.08 |
| # 6  | # No.39 #                | 0.08 | 1.32 | 1.23  | 1.30 |
| 比較例2 | 2,2-ジ(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン  | 0.09 | 1.32 | 0.32  | 0.34 |
| # 3  | ジ(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)スルホン | 0.09 | 1.29 | 0.53  | 0.42 |

表-1の結果から、請求項(1)の感熱記録材料は極めて高速記録性に優れたものであることが判り、また表-2の結果から、請求項(2)の感熱記録材料は画像部の可塑剤や油による退色の少ない優れたものであることが判る。

特許出願人 株式会社 リ コ ー  
代理人 弁理士 池 浦 敏 明  
(ほか1名)

**This Page Blank (uspto)**

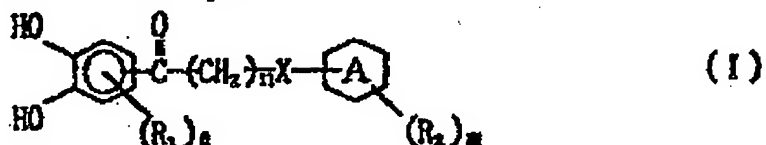
## SPECIFICATION

## 1. Title of the Invention

Recording material

## 2. Scope of Claims for a Patent

(1) A recording material taking advantage of a coloring reaction between a leuco dye and a color developer for developing a color by making contact with the leuco dye, wherein at least one of the phenolic compounds represented by the following general formula (I) is used as the color developer:



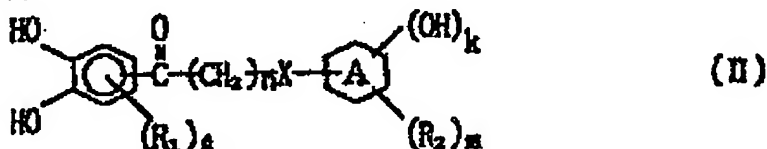
wherein  $R_2$  and  $R_3$  each represent an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an oxycarbonyl group or a

halogen atom; X represents  $-s-$ ,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ ,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{CO}-$ ,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-$  or a direct

bond;  $\text{A}$

represents an aromatic group; l represents an integer of 0 to 3; m represent an integer of 0 to 5; and n represents an integer of 0 to 10, respectively.

(2) A recording medium according to claim 1, wherein at least one of the phenolic compounds represented by the following general formula (II) is used as the color developer:



wherein  $R_2$  and  $R_3$  each represent an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an oxycarbonyl group or a

halogen atom; X represents  $-o-$ ,  $-s-$ ,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ ,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{CO}-$ ,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-$  or a direct

bond;  $\text{A}$  represents an aromatic group; k represents an integer of 1 or 2; l represents an integer of 0 to 3; m represents an integer of 0 to 5; and n represents an integer of 0 to 5, respectively.

## 3. Detailed Description of the Invention

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a recording

material, in particular to a recording material excellent in color developing properties.

[Prior Art]

Recording materials that have been proposed take advantage of a color developing reaction initiated by heat or pressure between a colorless or pale-colored leuco dye and a color developer.

A thermal recording material as one of the recording materials is useful as a recording material for computers, facsimile machines, ticket vendors, labels and recorders because troublesome procedures such as development and fixing are not needed, recording is possible using a relatively simple equipment, less noises are generated, and the recording cost is low.

Colorless or pale-colored leuco dyes having a lactone, lactam or spiropyran ring have been used for the color developing dyes, and organic acids or phenolic substances have been used as color developers for the thermal recording material. Recording materials using such leuco dyes and color developers have been widely used due to their high image density and excellent whiteness of the background.

Recording has been required to be high speed in recent years in accordance with growing needs of the thermal recording method. Consequently, developments of high speed recording instruments as well as recording materials capable of complying with high speed recording have been urgently desired.

It is also desired for the recording materials to generate an image highly stable against oils and fats, and against plasticizers included in plastics, in the fields where reliability of recorded images is emphasized.

[Problems to be Solved by the Invention]

JP-A-56-144193 and the like disclose a p-hydroxybenzoic acid ester, and JP-A-59-22793 and the like disclose a hydroxynaphthoic acid ester as highly sensitive color developers for complying with high speed recording. While JP-A-59-165680 discloses use of a thioester compound as a color developer, the recording material using the compound cannot be considered to be highly sensitive, although image portion thereof is highly durable against fats and oils. Various proposals have been presented for making the recording material highly sensitive by adding several heat-melt substances, for example naphthol derivatives disclosed in JP-A-58-87094 and the like, and benzyl biphenyl disclosed in JP-A-60-82382 and the like.

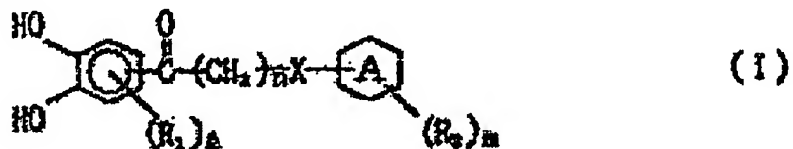
However, the recording materials using these color developers and heat-melt substances cannot be considered to be sufficient with respect to color developing sensitivity, whiteness of the background and storage ability (color fading of images and generation of white powders).

Although a thermal color developing layer containing a large quantity of water proof and chemical resistant resin, a thermal color developing layer containing a heat or light curable resin, or a resin protective layer formed on the surface of the recording material have been proposed for enhancing stability of the recorded image, these methods result in a high manufacturing cost due to complicated processing while decreasing heat responding characteristics. On the other hand, Proposals for enhancing stability of the image by improving color developers include a method using bisphenol S derivatives as disclosed in JP-A-58-20493, JP-A-58-82788, JP-A-59-96911 and JP-A-60-13852, a method using tris-phenol as disclosed in JP-A-58-160191, and a method using metal salts of carboxylic acids as disclosed in JP-A-57-6795, JP-A-61-47292, and the like. However, neither of these methods seem to be insufficient with respect to coloring of the background, color change of the background, coloring of the background due to plasticizers and solvents, and stability of images against oils and plasticizers.

A first object of the present invention is to provide a recording material suitable for high speed recording while being excellent in sensitivity of color development and having high whiteness of the background, and a second object of the present invention is to provide a recording material being excellent in stability of developed images while being excellent in stability of the background.

[Means for Solving the Problem]

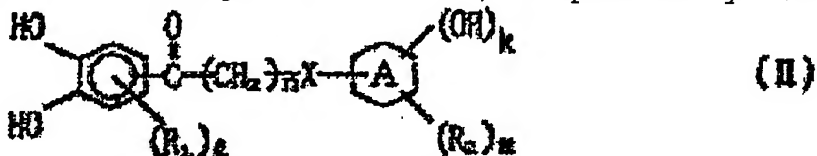
The present invention provides a recording material taking advantage of a coloring reaction between a leuco dye and a color developer for developing a color by making contact with the leuco dye, wherein at least one of the phenolic compounds represented by the following general formulae (I) and (II) are used as the color developer:



wherein  $R_2$  and  $R_3$  each represent an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an oxycarbonyl group or a

halogen atom; X represents  $-s-$ ,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ ,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{CO}-$ ,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-$  or a direct bond;

$\textcircled{A}$  represents an aromatic group; l represents an integer of 0 to 3; and m represents an integer of 0 to 5; and n represents an integer of 0 to 10, respectively: and



wherein  $R_2$  and  $R_3$  each represent an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an oxycarbonyl group or a

halogen atom; X represents  $-o-$ ,  $-s-$ ,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ ,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{CO}-$ ,  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-$  or a direct

bond;  $\textcircled{A}$  represents an aromatic group; k represents an integer of 1 or 2; l represents an integer of 0 to 3; and m represents an integer of 0 to 5; and n represents an integer of 0 to 10, respectively.

In the recording material according to the present invention, color developing sensitivity becomes excellent to make the recording material suitable for high speed recording by using the compound represented by the general formula (I), and image stability becomes excellent by using the compound represented by the general formula (II).

Although examples of the phenolic compounds represented by the general formulae (I) and (II) are shown below, the present invention is by no means restricted thereto.

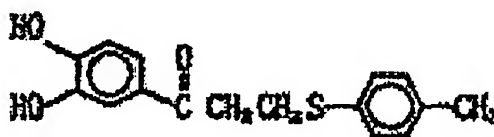
Compound No.

Structural formula

(1)

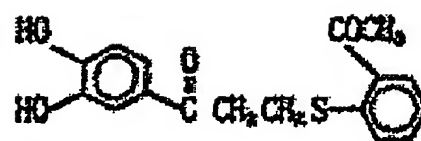


(2)

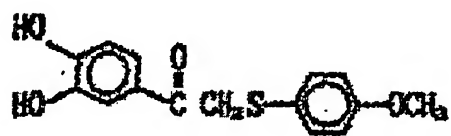




(3)



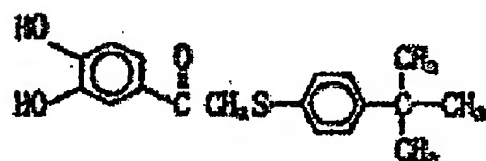
(4)



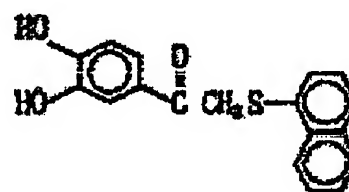
(5)



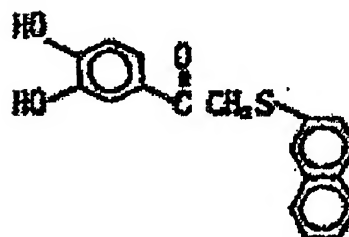
(6)



(7)



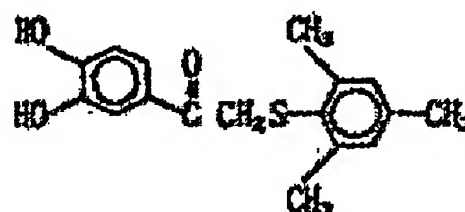
(8)



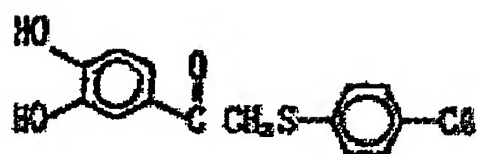
(9)



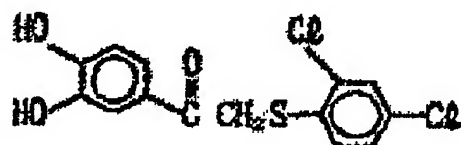
(10)



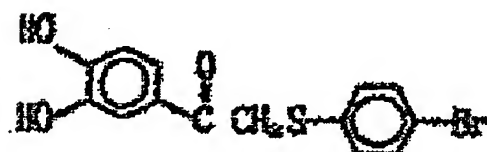
(11)



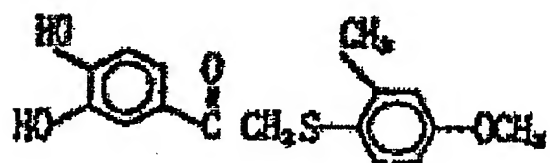
(12)



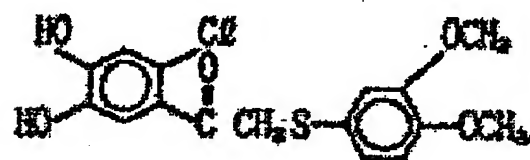
(13)



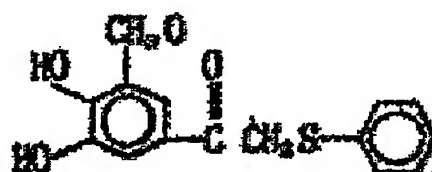
(14)



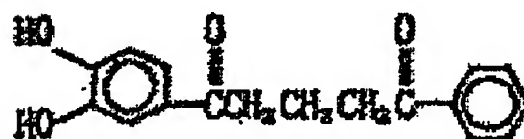
(15)



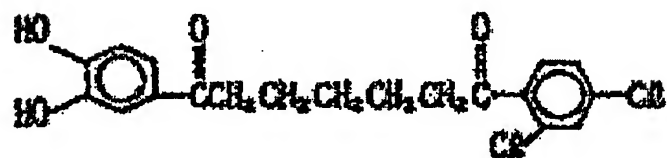
(16)



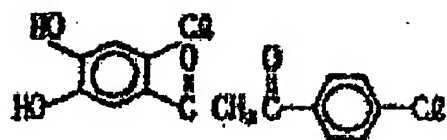
(17)



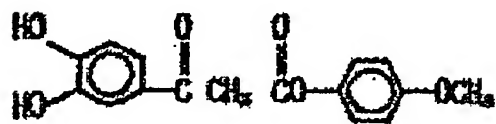
(18)



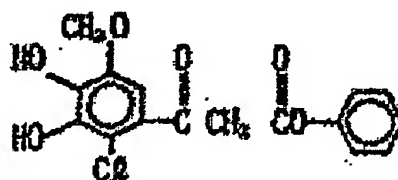
(19)



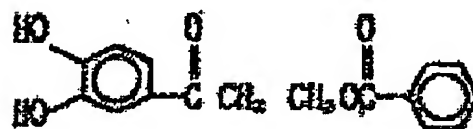
(20)



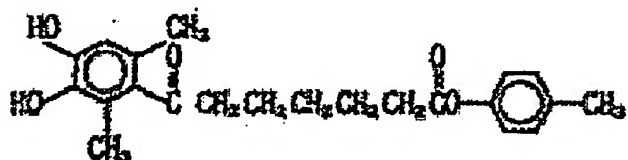
(21)



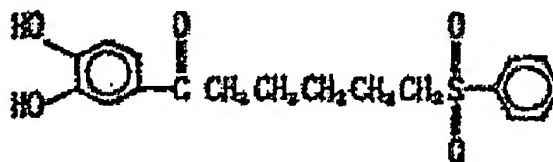
(22)



(23)



(24)



(25)



(26)



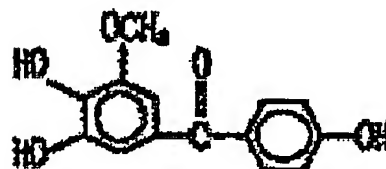
(27)



(28)



(29)



(30)



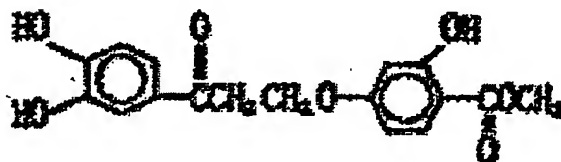
(31)



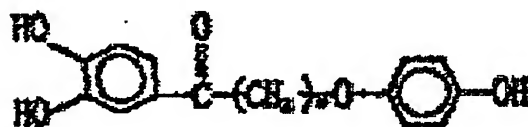
(32)



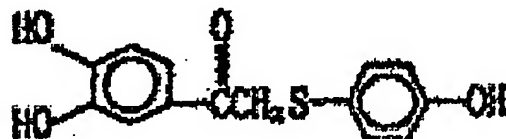
(33)



(34)



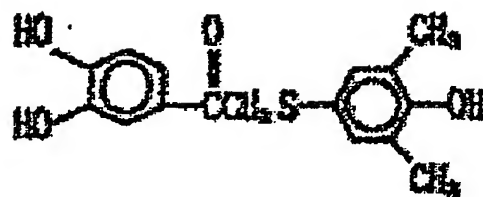
(35)



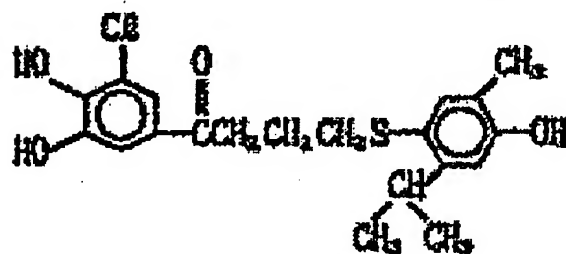
(36)



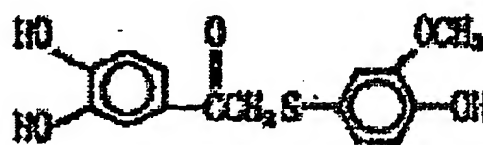
(37)



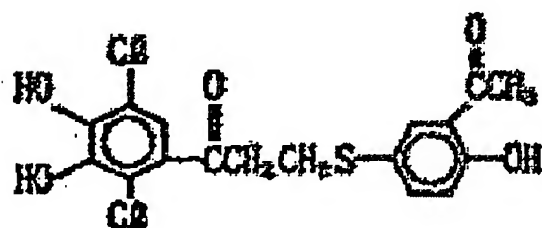
(38)



(39)



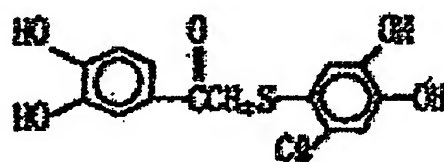
(40)



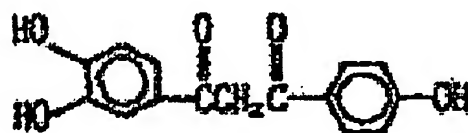
(41)



(42)



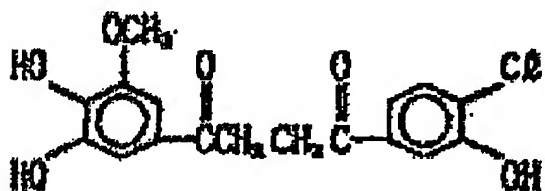
(43)



(44)



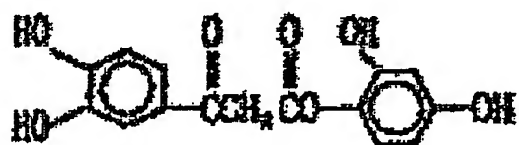
(45)



(46)



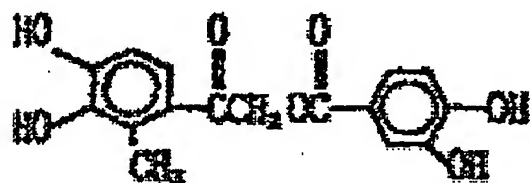
(47)



(48)



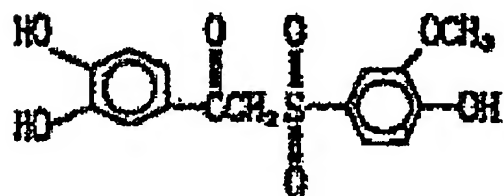
(49)



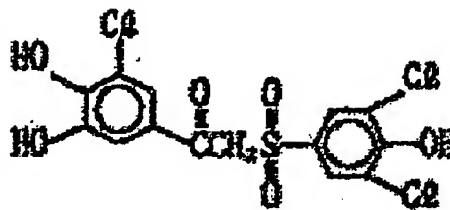
(50)



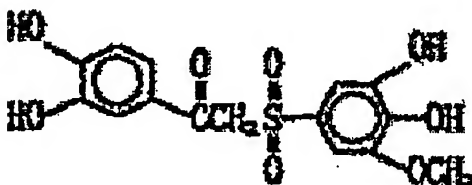
(51)



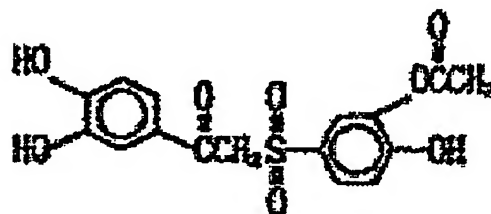
(52)



(53)



(54)



The leuco dyes to be used in the present invention are used alone or as a combination of at least two of them. Examples of the preferable leuco dyes arbitrarily used for these sort of recording material include triphenylmethane, fluoran, phenothiazine, auramine, spiropyran and indolinophthalide based leuco compounds. These compounds particularly include the following compounds:

- 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)phthalide;
- 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylamino-phthalide (or crystal violet lactone);
- 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-diethylamino-phthalide;
- 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-chloroamino-phthalide;
- 3,3-bis(p-dibutylaminophenyl)phthalide;
- 3-cyclohexylamino-6-chlorofluorane;
- 3-dimethylamino-5,7-dimethylfluorane;
- 3-(N-methyl-N-isobutylamino)-6-methyl-7-anilino-fluorane;
- 3-(N-ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilino-fluorane;
- 3-diethylamino-7-chlorofluorane;
- 3-diethylamino-7-methylfluorane;
- 3-diethylamino-7,8-benzfluorane;
- 3-diethylamino-6-methyl-7-chlorofluorane;

3-(N-p-tolyl-N-ethylamino)-6-methyl-7-anilinofluorane;  
 3-pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluorane;  
 2-[N-(3'-trifluoromethylphenyl)amino]-6-diethylamino-fluorane;  
 2-[3,6-bis(diethylamino)-9-(o-chloroanilino)xanthyl]benzoic acid lactam;  
 3-diethylamino-6-methyl-7-(m-trichloromethylanilino)-fluorane;  
 3-diethylamino-7-(o-chloroanilino)fluorane;  
 3-dibutylamino-7-(o-chloroanilino)fluorane;  
 3-N-methyl-N-amylamino-6-methyl-7-anilinofluorane;  
 3-N-methyl-N-cyclohexylamino-6-methyl-7-anilino-fluorane;  
 3-diethylamino-6-methyl-7-anilinofluorane;  
 3-diethylamino-6-methyl-7-(2',4'-dimethylanilino)-fluorane;  
 3-(N,N-diethylamino)-5-methyl-7-(N,N-dibenzylamino)-fluorane;  
 benzoylleuco methylene blue;  
 6'-chloro-8'-methoxy-benzoindolino-pyriolospiran;  
 6'-bromo-3'-methoxy-benzoindolono-pyriolospiran;  
 3-(2'-hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-chlorophenyl)phthalide;  
 3-(2'-hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-nitrophenyl)phthalide;  
 3-(2'-hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-methylphenyl)phthalide;  
 3-(2'-methoxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-hydroxy-4'-chloro-5'-methylphenyl)phthalide;  
 3-morpholino-7-(N-propyl-trifluoromethylanilino)-fluorane;  
 3-pyrrolidino-7-trifluoromethylanilino fluorane;  
 3-diethylamino-5-chloro-7-(N-benzyl-trifluoromethyl-anilino)fluorane;  
 3-pyrrolidino-7-(di-p-chlorophenyl)methylamino fluorane;  
 3-diethylamino-5-chloro-7-( $\alpha$ -phenylethylamino)fluorane;  
 3-(N-ethyl-p-toluidino)-7-( $\alpha$ -phenylethylamino)fluorane;  
 3-diethylamino-7-(o-methoxycarbonyl-phenylamino)fluorane;  
 3-diethylamino-5-methyl-7-( $\alpha$ -phenylethylamino)fluorane;  
 3-diethylamino-7-piperidino fluorane;  
 2-chloro-3-(N-methyltoluidino)-7-(p-n-butylanilino)



fluorane;  
     3-(N-methyl-N-isopropylamino)-6-methyl-7-anilino  
 fluorane;  
     3-dibutylamino-6-methyl-7-anilino fluorane;  
     3,6-bis(dimehtylamino)fluorene spiro(3,3')-6'-  
 dimethylamino phthalide;  
     3-(N-benzyl-N-cyclohexylamino)-5,6-benzo-7- $\alpha$ -  
 naphthylamino-4'-bromofluorane;  
     3-diethylamino-5-cholor-7-anilino fluorane;  
     3-N-ethyl-N-(2-ethoxypropyl)amino-6-methyl-7-  
 anilino fluorane;  
     3-N-ethyl-N-tetrahydrofurfurylamino-6-methyl-7-  
 anilino fluorane;  
     3-diethylamino-6-mehtyl-7-mesitydino-4',5'-  
 benzofluorane;  
     3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(1,1-bis(p-  
 dimethylaminophenyl)ethylene-2-il)phthalide;  
     3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(1,1-bis(p-  
 dimethylaminophenyl)ethylene-2-il)-6-dimethylamino  
 phthelide;  
     3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(1-p-  
 dimethylaminophenyl-1-phenylethylene-2-il) phthelide;  
     3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(1-p-  
 dimethylaminophenyl-1-p-chlorophenylethylene-2-il)-6-  
 dimehtylamino phthalide;  
     3-(4'-dimehtylamino-2'-methoxy)-3-(1"-p-  
 dimethylaminophanyl-1"-chlorophenyl-1",3"-butadiene-4"-  
 il)benzo phthalide;  
     3-(4'-dimethylamino-2'-benzyloxy)-3-(1"-p-  
 deimethylaminophenyl-1"-phenyl-1",3"-butadiene-4"-  
 il)benzo phthalide;  
     3-dimethylamino-6-dimethylamino-fluorene-9-spiro-  
 3'-(6'-dimethylamino)phthalide;  
     3,3-bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-  
 methoxyphenyl)ethenyl]4,5,6,7-tetrachloro phthalide;  
     3-bis[1,1-bis(4-pyrrolidinophenyl)ethylene-2-il]-  
 5,6-dichloro-4,7-dibromo phthalide; and  
     bis(p-dimethylaminostyryl)-1-naphthalene  
 sulfonylmethane.

While the phenolic compounds represented by the  
 general formulae described above are used as the color  
 developer in the present invention, other electron  
 accepting compounds such as phenolic compounds,  
 thiophenolic compounds, thiourea derivatives, and organic  
 acids and metal salts thereof may be used together, if  
 necessary. Examples of them include the following  
 compounds:

    4,4'-isopropylidene bisphenol;

4,4'-isopropylidene bis(o-methylphenol);  
 4,4'-sec-butyldiene bisphenol;  
 4,4'-isopropylidene bis(2-tert-butylphenol);  
 4,4'-cyclohexylidene diphenol;  
 4,4'- isopropylidene bis(2-chlorophenol);  
 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol);  
 2,2'-methylene bis(4-rthyl-6-tert-butylphenol);  
 4,4'-butylidene bis(6-tert-butyl-2-methylphenol);  
 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)  
 butane;  
 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexylphenyl)  
 butane;  
 4,4'-thio-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol);  
 4,4'-diphenol sulfone;  
 4-isopropoxy-4'-hydroxydiphenyl sulfone;  
 4-benzyloxy-4'-hydroxydiphenyl sulfone;  
 4,4'-diphenol sulfoxide;  
 isopropyl p-hydroxybenzoate;  
 benzyl p-hydroxybenzoate;  
 catechu acid benzyl ester;  
 stearyl gallate;  
 lauryl gallate;  
 octyl gallate;  
 1,3-bis(4-hydroxyphenylthio)propane;  
 1,3-bis(4-hydroxyphenylthio)-2-hydroxypropane  
 N,N'-diphenyl thiourea;  
 N,N'-di(m-chlorophenyl)thiourea;  
 Salicylanilide;  
 5-chloro-salicylanilide;  
 methyl bis(4-hydroxyphenyl)acetate;  
 benzyl bis(4-hydroxyphenyl)acetate;  
 1,3-bis(4-hydroxycumyl)benzene;  
 1,4-bis(4-hydroxycumyl)benzene;  
 2,4'-diphenol sulfone;  
 2,2'-diallyl-4,4'-diphenol sulfone;  
 3,4-dihydroxy-4'-methyldiphenyl sulfone;  
 zinc 1-acetyloxy-2-naphthoate;  
 zinc 1-acetyloxy-1-naphthoate;  
 zinc 1-acetyloxy-3-naphthoate;  
 $\alpha,\alpha$ -bis(4-hydroxyphenyl)- $\alpha$ -methyltoluene;  
 antipyrine complex of zinc thiocyanate;  
 tetrabromo bisphenol A; and  
 tetrabromo bisphenol S.

The leuco dye, color developer and auxiliary  
 components may be bound and supported on a support for  
 manufacturing the recording material according to the  
 present invention. Conventionally used binders may be  
 appropriately used for the purpose above, and examples of

the binder include the following substances:

polyvinyl alcohol; starch and its derivatives; cellulose derivatives such as methoxy cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxymethyl cellulose, methyl cellulose and ethyl cellulose; water soluble polymers such as sodium polyacrylate, polyvinyl pyrrolidone, polyacrylamide/polyacrylic acid ester copolymer, acrylamide/acrylic acid ester/methacrylic acid ternary copolymer, alkali salt of styrene/maleic anhydride copolymer, alkali salt of isobutylene/maleic anhydride copolymer, polyacrylamide, sodium alginate, gelatin and casein; emulsions of polyvinyl acetate, polyurethane, polyacrylic acid ester, polymethacrylic acid ester and vinyl chloride/vinyl acetate copolymer; and latex of styrene/butadiene copolymer and styrene/butadiene/acrylic copolymer.

Various plasticizers may be used, if necessary, as thermal sensitivity enhancing agents for obtaining the thermal recording material according to the present invention. Examples of the plasticizers are:

fatty acids such as stearic acid and behenic acid; amides such as stearyl amide and palmityl amide; metal salts of fatty acids such as zinc stearate, aluminum stearate, calcium stearate, zinc palmitate and zinc behenate; p-benzyl biphenyl; terphenyl; triphenyl methane; benzyl p-benzyloxybenzoate;  $\beta$ -benzyloxy naphthalene; phenyl  $\beta$ -naphthoate; phenyl 1-hydroxy-2-naphthoate; methyl 1-hydroxy-2-naphthoate; diphenyl carbonate; benzyl terephthalate; dimethyl terephthalate; 1,4-dimethoxy naphthalene; 1,4-diethoxy naphthalene; 1,4-dibenzyloxy naphthalene; 1,2-bis(phenoxy)ethane; 1,2-bis(3-methylphenoxy)ethane; 1,2-bis(4-methylphenoxy)ethane; 1,4-bis(phenoxy)butane; 1,4-bis(phenoxy)-2-butene; 1,2-bis(4-methoxyphenylthio)ethane; dibenzoyl methane; 1,4-bis(phenylthio)butane; 1,4-bis(phenylthio)-2-butene; 1,2-bis(4-ethoxydiphenyl)ethane; 1,3-bis(2-vinyloxyethoxy)benzene; 1,4-bis(2-vinyloxyethoxy)benzene; p-(2-vinyloxyethoxy)biphenyl; p-aryloxy biphenyl; p-propagylloxy biphenyl; dibenzoyloxy methane; 1,3-dibenzoyloxy propane; dibenzyl disulfide; 1,1-diphenyl ethanol; 1,1-diphenyl propanol; p-(benzyloxy)benzyl alcohol; 1,3-diphenoxy-2-propanol; N-octadecylcarbonyl-p-methoxycarbonyl benzene; and N-octadecylcarbonyl benzene.

Auxiliary additives such as a filler and surfactant that are conventionally used for the thermal recording material may be used together with the leuco dye and

color developer, if necessary, for obtaining the thermal recording material according to the present invention. Examples of the filler include inorganic fine powders such as calcium carbonate, silica, zinc oxide, titanium oxide, aluminum hydroxide, zinc hydroxide, barium sulfonate, clay, talc, surface-treated calcium and silica, as well as organic fine powders such as powders of urea-formalin resin, styrene/methacrylic acid copolymer and polystyrene resin. The layer may be formed as a monolayer or multilayer, and an over layer, an under layer or a back layer may be provided, if necessary.

The color developer according to the present invention can be also used for a pressure sensitive recording material, and the pressure sensitive recording material using the color developer may be easily manufactured by a method known in the art.

[Effect of the Invention]

The recording material according to claim 1 in which a phenolic compound represented by the general formula (I) is used is excellent in color developing density and sensitivity with high color developing ability of the background. The recording material according to claim 2 in which a phenolic compound represented by the general formula (II) is used is excellent in image stability.

[Example]

The present invention will be described in more detail hereinafter. "Parts" and "%" below denote "parts by weight" and "% by weight", respectively.

Examples 1 to 3 and Comparative Example 1

Solution A, solution B and solution C were prepared by pulverizing the following mixtures for 2 days, respectively, in a ceramic ball mill.

(Solution A)

|  |          |
|--|----------|
| 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilino fluorane | 20 parts |
| 10% Aqueous solution of polyvinyl alcohol                  | 20 parts |
| Water  | 60 parts |

(Solution B)

|   |          |
|---|----------|
| Phenolic compound in Table 1              | 20 parts |
| 10% Aqueous solution of polyvinyl alcohol | 20 parts |
| water                                     | 60 parts |

(Solution C)

|   |          |
|---|----------|
| Calcium carbonate                       | 20 parts |
| 5% Aqueous solution of methyl cellulose | 20 parts |
| Water                                   | 60 parts |

Then, a heat-sensitive color development layer was prepared by mixing 10 parts of solution A, 30 parts of solution B, 30 parts of solution C and 10 parts of 10% aqueous solution of isobutylene/maleic anhydride copolymer. The mixture was coated on a sheet of high quality paper with an area density of 50 g/m<sup>2</sup> followed by drying so that the amount of the adhered dye becomes 0.5 g/m<sup>2</sup> to provide a heat-sensitive color development layer. A thermal recording material was manufactured by calendering so that smoothness of the surface of the dye layer becomes 500 to 600 seconds.

Images were printed on the thermal recording material using a thermal printer made by Matsushita Electronic Parts Co. at a voltage of 13.3V, and the density of the printed image was measured with a Macbeth densitometer. The results are shown in Table 1.

TABLE 1

|                       | Phenolic compound            | Background density | Image density |        |        |
|-----------------------|------------------------------|--------------------|---------------|--------|--------|
|                       |                              |                    | 0.2 ms        | 0.3 ms | 0.4 ms |
| Example 1             | Compound in example No. 1    | 0.09               | 0.16          | 0.58   | 1.19   |
| Example 2             | Compound in example No. 2    | 0.08               | 0.13          | 0.49   | 1.08   |
| Example 3             | Compound in example No. 3    | 0.09               | 0.14          | 0.52   | 1.17   |
| Comparative example 1 | 4,4'-isopropylidene diphenol | 0.10               | 0.11          | 0.20   | 0.51   |

Examples 4 to 6 and Comparative examples 2 and 3

A thermal recording material was manufactured by the same method as in Example 1, except that the phenolic compound shown in Table 2 was used in place of the phenolic compound in solution B in Example 1.

Images were printed on the thermal recording material obtained as described above by applying a temperature of 150°C and a pressure of 2 kg/cm<sup>2</sup> for 1 second using a heat-gradient tester made by Toyoseiki Co. The image density and background density thereof was measured with a Macbeth densitometer RD-914 (filter: V-106). After printing, plasticizer resistance and oil resistance of the printed image were tested. The results are shown in Table 2.

(1) Plasticizer resistance: Di(2-ethylhexyl) adipate (made by Tokyo Kasei Kogyo Co.) was coated on the printed image. After allowing the image to stand for 1 hour at room temperature, the density of the image was measured.

(2) Oil resistance: Cotton seed oil was coated on the printed image. After drying the image at 40°C for 24 hours, the density of the image was measured.

The densities after the preservation tests were also measured using the Macbeth densitometer RD-914 (filter: V-106).

TABLE 2

| Test No.  | Phenolic compound          | Background density | Image density  |                        |                |
|-----------|----------------------------|--------------------|----------------|------------------------|----------------|
|           |                            |                    | Before storage | Plasticizer resistance | Oil resistance |
| Example 4 | Compound in example No. 35 | 0.09               | 1.24           | 1.07                   | 1.22           |
| Example 5 | Compound in example No. 36 | 0.09               | 1.23           | 0.92                   | 1.08           |
| Example 6 | Compound in example No. 39 | 0.08               | 1.32           | 1.23                   | 1.30           |

|                          |  |      |      |      |      |
|--------------------------|--|------|------|------|------|
| Comparative<br>example 2 | 2,2-di(4'-<br>hydroxypheny<br>l)propane        | 0.09 | 1.32 | 0.32 | 0.34 |
| Comparative<br>example 3 | Di(4-<br>hydroxy-3-<br>allylphenyl)<br>sulfone | 0.09 | 1.29 | 0.53 | 0.42 |

The results in Table 1 show that the thermal recording material in claim 1 is quite excellent in high speed recording. The results in Table 2 show that the thermal recording material in claim 2 is excellent with little color fade.

THIS PAGE BLANK (USPTO)